

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86845

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/02
4/58
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/02
4/58
10/40
C
Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-256187

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月5日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 兼清 浩司

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山本 高弘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水系二次電池において、特に低温における放電容量が大きくなり、且つ低温における充放電サイクルの容量維持率と容量回復率に優れたものを提供することである。

【解決手段】 正極活物質と導電剤とを含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系電解質とから構成される非水系二次電池において、正極活物質が第一正極活物質Aとして比表面積が $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下のものと、第二正極活物質Bとして比表面積が $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものを重量比で20:80~60:40の割合で混合したものを採用することからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質と導電剤とを含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系電解質とから構成される非水系二次電池であって、正極活物質が第一正極活物質Aとして比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものと、第二正極活物質Bとして比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを重量比で20:80～60:40の割合で混合したものからなることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 第一正極活物質Aが、リチウム複合金属酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （Mは、遷移金属元素のCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Zrの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、Nは、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$ ）であり、第二正極活物質Bが、リチウム複合金属酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （Mは、遷移金属元素のCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Zrの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、Nは、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$ ）であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 正極の導電剤として、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満のグラファイトAと平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下のグラファイトBの混合物を含むことを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水系二次電池。

【請求項4】 正極活物質の100重量部に対して、導電剤の2～10重量部が混合されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質と導電剤とを含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系電解質とから構成される非水系二次電池であって、低温における放電容量が大きくなり、且つ低温における充放電サイクルの容量維持率と容量回復率に優れたものに関するものである。

【0002】

【従来の技術分野】近年、非水系二次電池、特にリチウムを用いた二次電池は、高電圧、高エネルギー密度を有することから注目を集めている。リチウム二次電池における重要な特性の一つとして、低温下における使用を考慮して、低温における放電容量、充放電サイクル特性や容量回復率の改良への要求がある。

【0003】従来、これらの改良を目指して、例えば負極活物質として、メソフェーズ小球体を粉碎した後これを炭素化および黒鉛化するか、または該小球体を炭素化

しこれを粉碎した後黒鉛化したものを用いる技術（特開平7-226204号公報）、多孔質負極として、主として炭素網面の面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満の黒鉛質粒子からなり、かつその負極の空孔率が10%以上60%未満であって、空孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が80%以上であるものを使用する技術（特開平6-295744号公報、特開平6-231766号公報）などが提案されているが、未だ十分に満足のいく結果が得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は非水系二次電池において、特に低温における放電容量が大きくなり、且つ低温における充放電サイクルの容量維持率と容量回復率に優れたものを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決しようとして、正極活物質の窒素ガス吸着BET比表面積と混合重量比に着目し、鋭意研究を重ねたところ、正極活物質の比表面積と混合重量比が各々特定範囲にあるとき、低温における放電容量が大きくなり、且つ低温における充放電サイクルの容量維持率と容量回復率に優れた非水系二次電池を得ることができることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】即ち、本発明は、正極活物質と導電剤とを含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系電解質とから構成される非水系二次電池であって、正極活物質が第一正極活物質Aとして比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものと、第二正極活物質Bとして比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを重量比で20:80～60:40の割合で混合したものからなることを特徴とするものである。

【0007】そして、上記導電剤としては、グラファイトや活性炭、各種コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック等の非黒鉛炭素質材料が使用できるが、中でもグラファイトが好ましく、更には室温サイクル特性の観点から平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満のグラファイトAと平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下のグラファイトBの混合物がより好ましい。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てが使用することが出来るが、中でもリチウムを含んだ材料が好ましい。例えば、第一正極活物質Aとして、リチウム複合金属酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （Mは、遷移金属元素のCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Zrの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、Nは、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$ 、

1)であることが好ましい。また、第二正極活物質Bとして、リチウム複合金属酸化物 $Li_xM_yN_zO_2$ (Mは、遷移金属元素のCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Zrの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、Nは、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種類の金属、 $0 < X \leq W$ 、 $1, 1, 0.5 \leq Y \leq 1, 0$ 、 $0 \leq Z \leq 0, 1$)であることが好ましい。

【0009】第二正極活物質Bについては、Sn等不純物を添加しておく、活物質の結晶成長時における核形成を促進し、平均粒径が小さく比表面積の大きな活物質が得られるため、 $Z \neq 0$ であることが好ましい。さらに好ましい態様としては第一正極活物質Aで $Z = 0$ で、かつ第二正極活物質Bで $Z \neq 0$ の組み合わせである。更に、正極には、その1~5重量%の Li_2CO_3 を配合しておく、過充電等に基づく正極の電位上昇時に容易に分解して炭酸ガスを発生するので、電流遮断弁に作用して電池内電流を速やかに遮断するので安全対策上望ましい。

【0010】上記負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てが使用することが出来るが、例えば黒鉛粉末、メソフェーズ炭素繊維、メソフェーズ小球体等のカーボンおよび金属、合金、酸化物、窒化物等が好ましく用いられる。上記電解質としては、従来公知のいずれのものでも使用することができ、例示すれば $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 CF_3SO_3Li 等がある。

【0011】上記非水系溶媒としては、同じく特に制限はなく従来公知のいずれのものでも使用することができ、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチルー1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の一種または二種以上を混合して使用することができる。上記電解質は、上記非水系溶媒の溶液の形で用いられるが、固体状、例えばゾル状、ゲル状等の形で用いることができる。正極集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル、カーボクロス、カーボンペーパー等が用いられる。

【0012】また、負極集電体としては、銅、ニッケル、ステンレスなどの金属箔、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル、カーボクロス、カーボンペーパー等が用いられる。セパレータは、通常ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂の微多孔膜

が用いられるが、セルロース、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂、ポリオレフィン等の樹脂、またはアルミナ、シリカ等の無機物の少なくとも1種もしくはこれらの混合物で構成される不織布、抄紙、多孔膜等の構造体、固体電解質のフィルム等、いずれの形態であってもかまわない。イオンの透過性が高く、かつ正極と負極を電氣的に隔離する機能を有するものであればよい。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例によりさらに詳しく説明する。

(実施例1) まず正極は、窒素ガス吸着BET比表面積 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の正極活物質 $LiCoO_2$ 、50重量部と窒素ガス吸着BET比表面積 $0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $3.4 \mu\text{m}$ の正極活物質 $LiCoO_{0.99}Sn_{0.01}O_2$ 、50重量部の合計100重量部に対して導電剤として平均粒径 $3.3 \mu\text{m}$ のグラファイト3重量部と平均粒径 $18.5 \mu\text{m}$ のグラファイト3重量部と平均粒径 $0.04 \mu\text{m}$ の非黒鉛炭素質粉末2.5重量部を混ぜ合わせてコンパウンドとした。このコンパウンドに対してポリフッ化ビニリデン2重量部を含むN-メチルピロリドン溶液にこのコンパウンドを分散させ、この分散液を厚さ $15 \mu\text{m}$ のAl箔に塗布量 $277 \text{ g}/\text{m}^2$ となるよう均一に塗布した後、塗布部分の厚みが $87 \mu\text{m}$ となるようプレスすることにより作製した。

【0014】次に、負極は、平均粒径 $14 \mu\text{m}$ の繊維状グラファイトカーボン85重量部とそれに対して平均粒径 $4 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末を15重量部混合したものに対して、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース1.2重量部と、スチレン-ブタジエンの架橋ゴムラテックス粒子1.75重量部とを含む水溶液に分散させ、その分散液を厚さ $12 \mu\text{m}$ のCu箔に塗布量 $120 \text{ g}/\text{m}^2$ となるよう均一に塗布した後、塗布部分の厚みが $86 \mu\text{m}$ となるようプレスすることにより作製した。

【0015】続いて、以上のように作製した正極、負極の幅約55mm、長さ約80cmのものを、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜のセパレータを介してロール上に径約17mmで巻き取った。このロールを、径18mm、長さ65mmの鉄製の円筒缶に入れ、さらにエチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート(体積比1:2)混合溶媒1リットルに1molの電解質 $LiPF_6$ を溶解した電解液を入れ含浸させ、封口して図1に示すような電池を組み立てた。

【0016】まず、この電池の -10°C における出力特性を以下のように測定した。1サイクル目は 20°C で充電0.3CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5CmA定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこない、2サイクル目を 20°C で充電0.5CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電0.5CmA定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。その後、3サイ

クル目を20℃で充電0.5CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電は-10℃において0.5CmA定電流で、放電終止電圧3.3Vの条件でおこなった。この構成では、1CmAは1350mAに相当する。このときの、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性を(3サイクル目の放電容量)/(2サイクル目の放電容量)×100(%)として、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性を測定した。この電池において、この値は55%であった。

【0017】また、この電池の0℃サイクルにおける容量維持率と容量回復率を以下のように測定した。1サイクル目は20℃で充電0.3CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5CmA定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件で行い2~7サイクル目は20℃で充電1CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間3時間、放電1CmA定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件で行った。その後、8~29サイクル目を0℃で充電1CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間3時間、放電1CmA定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件で行い、30サイクル目で20℃に戻し、充電1CmA定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間3時間、放電1CmA定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件で行った。

【0018】このときの、0℃における容量維持率を(29サイクル目の放電容量)/(8サイクル目の放電容量)×100(%)とし、容量回復率を(30サイクル目の放電容量)/(7サイクル目の放電容量)×100(%)として、0℃における容量維持率と容量回復率を測定した。この電池においてこれらの値は、容量維持率が96%で、容量回復率が98%であった。

【0019】(比較例1)窒素ガス吸着BET比表面積0.63m²/g、平均粒径3.4μmの正極活物質LiCoO₂、SnO₂・O₂を100重量部使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0020】(比較例2)窒素ガス吸着BET比表面積0.20m²/g、平均粒径10μmの正極活物質LiCoO₂を100重量部使用する以外は実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0021】(実施例2)窒素ガス吸着BET比表面積0.13m²/g、平均粒径20μmの正極活物質LiCoO₂、30重量部と窒素ガス吸着BET比表面積0.

63m²/g、平均粒径3.4μmの正極活物質LiCoO₂、SnO₂・O₂70重量部の合計100重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0022】(実施例3)窒素ガス吸着BET比表面積0.25m²/g、平均粒径16μmの正極活物質LiCoO₂、60重量部と窒素ガス吸着BET比表面積0.63m²/g、平均粒径3.4μmの正極活物質LiCoO₂、SnO₂・O₂40重量部の合計100重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0023】(比較例3)窒素ガス吸着BET比表面積0.20m²/g、平均粒径10μmの正極活物質LiCoO₂、10重量部と窒素ガス吸着BET比表面積0.63m²/g、平均粒径3.4μmの正極活物質LiCoO₂、SnO₂・O₂90重量部の合計100重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0024】(実施例4)窒素ガス吸着BET比表面積0.20m²/g、平均粒径10μmの正極活物質LiCoO₂、50重量部と窒素ガス吸着BET比表面積0.90m²/g、平均粒径18μmの正極活物質Li_{1-x}Mn_xAl_{1-y}O₂、50重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0025】(比較例4)窒素ガス吸着BET比表面積0.20m²/g、平均粒径10μmの正極活物質LiCoO₂、50重量部と窒素ガス吸着BET比表面積0.45m²/g、平均粒径6μmの正極活物質LiCoO₂、50重量部の合計100重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、-10℃における0.5CmA定電流での出力特性および0℃における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0026】（比較例5）窒素ガス吸着BET比表面積 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 LiCoO_2 50重量部と窒素ガス吸着BET比表面積 $0.63\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $3.4\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 LiCoO_2 、 SnO_2 50重量部の合計100重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、 -10°C における 0.5 CmA 定電流での出力特性および 0°C における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。

【0027】（比較例6）窒素ガス吸着BET比表面積 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 LiCoO_2 *

* CoO_2 50重量部と窒素ガス吸着BET比表面積 $0.45\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 LiCoO_2 50重量部の合計100重量部を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、 -10°C における 0.5 CmA 定電流での出力特性および 0°C における容量維持率と容量回復率を実施例1と同様の方法で測定した。これらの値を表1に示す。

【0028】

【表1】

表 1

	正極活物質 Aの比表面積 (m^2/g)	正極活物質 Bの比表面積 (m^2/g)	AとBの 重量比	-10°C 、 0.5 CmA 出力特性 (%)	0°C 容量 維持率 (%)	0°C 容量 回復率 (%)
実施例1	0.20	0.63	50:50	55	96	98
比較例1		0.63	0:100	65	70	80
比較例2	0.20		100:0	30	96	100
実施例2	0.13	0.63	30:70	53	96	99
実施例3	0.25	0.63	60:40	50	95	97
比較例3	0.20	0.63	10:90	62	78	85
実施例4	0.20	0.90	50:50	50	94	98
比較例4	0.20	0.45	50:50	38	97	97
比較例5	0.35	0.63	50:50	56	84	85
比較例6	0.35	0.45	50:50	39	83	86

【0029】

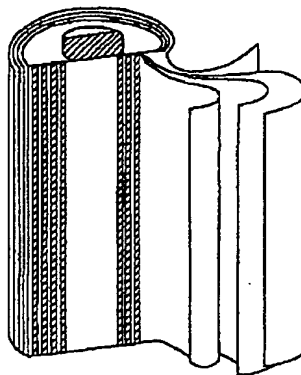
【発明の効果】以上説明したように、本発明は、第一正極活物質Aとして比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものと、第二正極活物質Bとして比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを重量比で20:80~60:40の割合で混合したものからなる正極活物質を使用することによ

※り、低温における放電容量が大きくなり、且つ低温における充放電サイクルの容量維持率と容量回復率に優れた非水系二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の組み立て図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 脇本 祐二
神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号
旭化成工業株式会社内

This Page Blank (uspto)